

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re Patent Application of	)	
Ulrich GERBER et al	)	Group Art Unit: Unassigned
Application No.: New Application	)	Examiner: Unassigned
Filed: July 30, 2001	)	
For: POLYHYDROXYL-COMPOSITIONS	)	
DERIVED FROM CASTOR OIL WITH	)	
ENHANCED REACTIVITY SUITABLE	)	
FOR POLYURETHANE-SYNTHESIS	)	

11046 U.S. PTO  
09/916485  
07/30/01

**CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY**

Assistant Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed:

European Patent Application No. EP-00 116 566.1

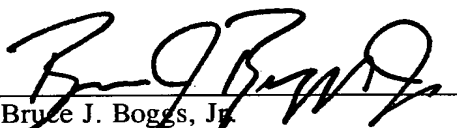
Filed: August 1, 2000.

In support of this claim, enclosed is a certified copy of said prior foreign application. Said prior foreign application was referred to in the oath or declaration. Acknowledgment of receipt of the certified copy is requested.

Respectfully submitted,

BURNS, DOANE, SWECKER & MATHIS, L.L.P.

Date: July 30, 2001

By:   
Bruce J. Boggs, Jr.  
Registration No. 32,344

P.O. Box 1404  
Alexandria, Virginia 22313-1404  
(703) 836-6620

**This Page Blank (uspto)**



**Europäisches  
Patentamt**

**European  
Patent Office**

**Office européen  
des brevets**

J1046 U.S. PTO  
09/916485  
07/30/01

**Bescheinigung**

**Certificate**

**Attestation**

Die angehefteten Unterla-  
gen stimmen mit der  
ursprünglich eingereichten  
Fassung der auf dem näch-  
sten Blatt bezeichneten  
europäischen Patentanmel-  
dung überein.

The attached documents  
are exact copies of the  
European patent application  
described on the following  
page, as originally filed.

Les documents fixés à  
cette attestation sont  
conformes à la version  
initialement déposée de  
la demande de brevet  
européen spécifiée à la  
page suivante.

**Patentanmeldung Nr.    Patent application No.    Demande de brevet n°**

00116566.1

Der Präsident des Europäischen Patentamts;  
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets  
p.o.

**I.L.C. HATTEN-HECKMAN**

DEN HAAG, DEN  
THE HAGUE,    18/05/01  
LA HAYE, LE

*this Page Blank (uspto)*



Europäisches  
Patentamt

European  
Patent Office

Office européen  
des brevets

**Blatt 2 der Bescheinigung**  
**Sheet 2 of the certificate**  
**Page 2 de l'attestation**

Anmeldung Nr.:  
Application no.:  
Demande n°: 00116566.1

Anmeldetag:  
Date of filing: 01/08/00  
Date de dépôt:

Anmelder:  
Applicant(s):  
Demandeur(s):  
Sika AG, vorm. Kaspar Winkler & Co.  
8048 Zürich  
SWITZERLAND

Bezeichnung der Erfindung:  
Title of the invention:  
Titre de l'invention:

**Polyhydroxyverbindungen aus Ricinusöl mit erhöhter Reaktivität geeignet zur Polyurethan-Synthese**

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s) revendiquée(s)

Staat:  
State:  
Pays:

Tag:  
Date:  
Date:

Aktenzeichen:  
File no.  
Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation:  
International Patent classification:  
Classification internationale des brevets:  
C08G18/36, C08G18/42, C08G18/79

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten:  
Contracting states designated at date of filing: AT/BE/CH/CY/DE/DK/ES/FI/FR/GB/GR/IE/IT/LI/LU/MC/NL/PT/SE/UK  
Etats contractants désignés lors du dépôt:

Bemerkungen:  
Remarks:  
Remarques:

*This Page Blank (uspto,*

01. Aug. 2000

**Polyhydroxylverbindungen aus Ricinusöl mit  
erhöhter Reaktivität geeignet zur Polyurethan-Synthese**

5 Die vorliegende Erfindung betrifft neuartige  
fettchemisch modifizierte Polyhydroxylverbindungen aus  
Ricinusöl, deren Herstellung und Verwendung zur Formulie-  
rung von reaktiven Polyurethan-Massen, insbesondere von  
Beschichtungen, Bodenbelägen und Klebstoffen.

10 Polyurethane, aus Polyadditionen von Polyiso-  
cyanaten und Polyhydroxylverbindungen, finden als reakti-  
ve ein- oder zweikomponentige Systeme einen breiten Ein-  
satz als Klebstoffe, Abdichtungsmaterialien, Dekorations-  
und Schutzbeschichtungen und Bodenbeläge. Von grosser Be-  
15 deutung sind bei allen Applikationen die Beständigkeiten  
gegenüber Alterung und Angriff durch chemische Stoffe wie  
zum Beispiel Wasser. Aus diesem Grunde sind eine mög-  
lichst hohe Hydrophobie der Bindemittel erwünscht, um das  
Einwirken von polaren Chemikalien auf die Beschichtung  
20 oder den Klebstoff stark zu reduzieren. Zusätzlich zu den  
chemischen Beständigkeiten spielen, insbesondere für Be-  
schichtungen, ästhetische Aspekte eine grosse Bedeutung.  
So sind defektfreie Oberflächen wichtig, und es wird oft  
für Anwendung im Aussenbereich bei Bodenbelägen eine Be-  
25 ständigkeit gegenüber Vergilbung bei Exposition durch UV-  
Strahlung gefordert.

Neben diesen Anforderungen an die Eigenschaf-  
ten der ausgehärteten Produkte sind eine hohe Reaktivität  
bzw. schnelle Aushärtungszeiten bei Raumtemperatur wich-  
30 tig, da dadurch die Verarbeitungszeiten verkürzt und die  
Kosten des gebundenen Kapitals gesenkt werden können. Zu-  
dem ist bei Anwendungen im Baubereich eine genügende Re-  
aktivität der Systeme eine Voraussetzung für Applikatio-  
nen bei Temperaturen um 10°C. Dies ist von grosser Bedeu-  
35 tung, da in vielen geographischen Regionen die durch-  
schnittlichen Anwendungstemperaturen während des Gross-  
teils des Jahres in diesem Bereich liegen.

Es ist seit langem bekannt, dass sich Ricinusöl aufgrund seiner hohen Hydrophobie sehr gut als Polyol für zweikomponentige Polyurethansysteme eignet. Dabei wird Ricinusöl oft in Abmischungen mit anderen Polyolen eingesetzt. Ricinusöl und andere pflanzlichen Öle können durch Epoxidierung und anschliessende Ringöffnung mit Glykolen zu ebenfalls hydrophoben Polyolen umgesetzt werden, die sich für die Anwendung in zweikomponentigen Polyurethansystemen eignen. So beschreiben die Patentschriften WO 96/06123, US 5,512,655 und DE 4308097 solche Polyole. EP 0 798 325 beschreibt ein weiteres Polyol, das durch die Umsetzung von Ricinusöl mit aromatischen Polyestern erhalten wird.

Ricinusöl und Ricinolsäure selbst, wie auch die oben beschriebenen Umsetzungsprodukte weisen jedoch alle, aufgrund der sterischen Hinderung der darin enthaltenen Hydroxylgruppen, eine relativ geringe Reaktivität gegenüber Isocyanaten auf. Die oben erwähnten Polyole sind daher ungeeignet zur Umsetzung bei Raumtemperatur mit aliphatischen Isocyanaten, um UV-stabile, nicht-vergilbende Systeme zu erhalten. Die Umsetzung mit den bedeutend reaktiveren aromatischen Isocyanaten, wie MDI und dessen Derivaten, ist zwar möglich, die Umsetzungsprodukte der oben beschriebenen Polyole mit aromatischen Isocyanaten neigen jedoch stark zur Vergilbung bei Lichtexposition. Zudem können aufgrund der geringen Reaktionsbereitschaft der sekundären Hydroxylgruppen nur beschränkt sehr schnelle Systeme für Sprühapplikationen realisiert werden. Zudem reagieren die sekundären Hydroxylgruppen oft nur unvollständig mit den Isocyanatgruppen. Die verbleibenden nicht umgesetzten Hydroxylgruppen erhöhen dann oft stark die Hydrophilie der Systeme und setzen deren Beständigkeit stark herab.

Polyesterpolyole mit erhöhter Reaktivität sind in den Patenten US 4656243, US 4692384, US 4894430, US 5260138 und US 5319056 beschrieben. Diese weisen zwar eine genügende Reaktivität auf, um eine Umsetzung mit

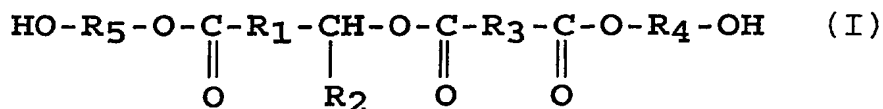


nicht-aromatischen Isocyanaten bei Raumtemperatur zu ermöglichen, haben aber im Vergleich zu den oben beschriebenen Polyolen eine viel geringere Hydrophobie.

Ziel der vorliegenden Erfindung war es deshalb fettchemisch basierende Polyole mit hoher Hydrophobie und gleichzeitig hoher Reaktivität bereitzustellen.

Die vorliegende Erfindung betrifft Polyole mit hoher Reaktivität und hoher Hydrophobie, welche durch Umsetzung von gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren oder Fettsäure-Estern, die mindestens eine sekundäre, insbesondere auch eine sterisch gehinderte sekundäre Hydroxylgruppe enthalten, mit Anhydriden von Dicarbonsäuren, insbesondere cyclischen 1,2-Dicarbonsäuren, speziell bevorzugt Hexahydrophthalsäure, und der anschliessenden Veresterung mit Polyhydroxyverbindungen, insbesondere Glycolen, erhältlich sind. Bevorzugte Fettsäuren resp. Fettsäureester sind Ricinolsäure oder Ricinusöl.

Solche Polyole, die vorzugsweise mittels dieses Verfahrens gebildet werden, können grob beschrieben werden als Verbindungen der Formel (I)



in der

$\text{R}_1$  für einen Alkylen- oder Alkenylenrest steht, insbesondere einen Rest mit 5 bis 20 C-Atomen, speziell bevorzugt den Rest  $-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ,

$\text{R}_2$  Wasserstoff oder insbesondere einen Alkyl- oder Alkenylrest mit vorzugsweise 2 bis 20 C-Atomen bedeutet, speziell bevorzugt den Rest  $-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$ ,

$\text{R}_3$  einen aliphatischen, insbesondere einen cyclischen aliphatischen, oder aromatischen Rest bedeutet,

R<sub>4</sub> einen geradkettigen oder verzweigt-kettigen Alkylenrest bedeutet, insbesondere Neopentilen, und

R<sub>5</sub> = R<sub>4</sub> ist oder einen gegebenenfalls mit Hydroxylgruppen substituierten sich von R<sub>4</sub> unterscheidenden, geradkettigen oder verzweigt-kettigen Alkylenrest, bedeutet, insbesondere einen Neopentilenrest oder einen Hydroxymethyl substituierten Ethylenrest.

Aufgrund der zur Herstellung verwendeten Reaktion wird üblicherweise, insbesondere ausgehend von Fettsäureestern eine Mischung von Verbindungen der Formel (I) erhalten, beispielsweise Mischungen, die solche Verbindungen der Formel (I) enthalten, in denen R<sub>4</sub> aus dem Polyol und R<sub>5</sub> entweder aus dem Polyol oder aus dem Alkohol des als Ausgangssubstanz eingesetzten Fettsäureesters stammen.

Diese erfindungsgemässen Polyole vereinigen aufgrund des hohen fettchemischen Anteiles und der primären Hydroxylgruppen eine hohe Reaktivität mit einer hohen Hydrophobie. Diese Polyole eignen sich deshalb besonders zur Verwendung in Kombination mit aliphatischen Isocyanaten zur Realisierung von lichtechten Polyurethanmassen, und in Kombination mit aromatischen Isocyanaten zur Realisierung von Polyurethanmassen hoher Reaktivität mit jeweils hoher Witterungsbeständigkeit. Die erfindungsgemässen Polyurethane zeichnen sich, u.a. aufgrund der hohen Reaktionsbereitschaft der Polyole, durch ausgezeichnete mechanische Eigenschaften aus. Im weiteren zeichnen sich die erhaltenen Bindemittel durch ausgezeichnete Verträglichkeiten mit sich selbst und mit den üblicherweise in Polyurethanmassen verwendeten Füllstoffsystemen aus, was die Realisierung von ästhetisch anspruchsvollen Systemen ermöglicht.

Zudem ist die Herstellung der erfindungsgemässen Bindemittel besonders einfach und kostengünstig, da die Umsetzung der fettchemischen Hydroxylgruppen mit dem Anhydrid, trotz der geringen Reaktivität der fettchemischen Hydroxylgruppen, vollständig und bei relativ tiefen

Temperaturen abläuft. Die so erhaltenen Halbester können selektiv mit Polyhydroxylverbindungen, wie Glycolen, unter Ausbildung primärer Hydroxylgruppen umgesetzt werden.

Die Herstellung erfolgt beispielsweise dadurch, dass mindestens eine Fettsäure, die mindestens eine sekundäre Hydroxylgruppe, enthält, oder mindestens ein Ester einer solchen Fettsäure oder Mischungen derselben mit einem geringen Überschuss mindestens eines Anhydrids einer Dicarbonsäure, insbesondere einer cyclischen 1,2-Dicarbonsäure, bei 150°C bis 200°C während ca. 40 Minuten umgesetzt wird. Bevorzugte fettchemische Komponenten sind dabei Ricinolsäure und Ricinusöl. Bevorzugte Mischverhältnisse vom Dicarbonsäureanhydrid zu den Hydroxylgruppen der fettchemischen Komponenten sind 0,7 : 1 bis 1,5 : 1, besonders bevorzugt sind Mischverhältnisse von 1,05 : 1 bis 1,1 : 1. Die Reaktion wird sinnvollerweise in Gegenwart von Veresterungskatalysatoren durchgeführt. Geeignet sind beispielsweise übliche Veresterungskatalysatoren, wie z.B. Zinkacetat, Zinkoxid, Antimontrioxid, Ester der Titansäure, wie Isopropyl-Titanat, Tetrabutyl-0-titanat, Zirkonsäure-Ester im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 0,5% der Reaktionsmasse. Geeignete Dicarbonsäure-Anhydride sind Anhydride, die zu einem stabilen Halbester führen. Zu diesen zählen insbesondere Anhydride cyclischer 1,2-Dicarbonsäuren, speziell bevorzugt cycloaliphatische oder aromatische Dicarbonsäureanhydride. Als cyclische 1,2-Dicarbonsäuren werden im Rahmen dieser Erfindung Carbonsäuren verstanden, die Säuregruppen an benachbarten Kohlenstoffatomen eines Rings aufweisen. Beispiele von Anhydriden, die im Rahmen dieser Erfindung einsetzbar sind umfassen Hexahydrophthalsäureanhydrid, Methylhexahydrophthalsäureanhydrid, Tetrahydrophthalsäureanhydrid, Endomethylen-tetrahydrophthalsäureanhydrid (Nadig-Anhydrid) und deren Derivate, die flüssigen Mischungen von Tetrahydrophthalsäureanhydrid und Hexahydrophthalsäureanhydrid und cycloaromatische Dicarbonsäureanhydride wie Phthalsäureanhydrid. Besonders bevorzugt für die Re-

lisierung von lichtechten Systemen ist Hexahydrophthal-säureanhydrid pur oder verflüssigt mit Tetrahydrophthal-säureanhydrid.

Anschliessend wird das Reaktionsgemisch mit  
5 mindestens einer Polyhydroxylverbindung im Verhältnis der Hydroxylgruppen zu den Carbonsäuregruppen von 1,8 bis 2,2 versetzt und während ca. 2 Stunden bei 230°C - 250°C nachverestert. Als Polyhydroxylverbindungen sind beson-  
ders bevorzugt Neopentylglycol, 1,3-Propandiol, 1,4-  
10 Butandiol, 1,5-Pentandiol und 1,6-Hexandiol. Im weiteren sind Trimethylolpropan, Trimethylolethan, Trimethylol-methan, Pentaerythrit, Diethylenglycol, Tripropylenglycol, 1,2-Propandiol, Isomere von 1,4-Butandiol, Isomere von 1,5-Pentandiol, Isomere von 1,6-Hexandiol, Dipro-  
15 pylenglycol, Dimethylol-propionsäure, 1,4-Cyclohexan-dimethanol und Isomere, 1,4-Bis(2-hydroxyethoxy)cyclo-hexan, Dekamethylenglycol, Norbornylenglycol, 1,4-Benzen-diethanol, 2,4-Dimethyl-2-ethylenhexan-1,3-diol, 2-Buten-1,4-diol, Trimethylolethan, Trimethylolpropan, ethoxy-  
20 liertes Trimethylolpropan, Trimethylolpropanmonoallylether, Trimethylolhexan, 1,2,4-Butantriol, Pentaerythritol, Dipentaerythritol, Pentaerythrit, Ethylenglycol, Diethylenglycol, Dipropylenglycol, als Polyhydroxylverbin-dung geeignet. Die vorstehenden Polyhydroxylverbindungen  
25 können alleine oder in Mischungen verwendet werden.

Zuletzt wird die Reaktionsmischung abgekühlt. Sie kann anschliessend ohne weitere Aufarbeitung verwen-det werden.

Die erfindungsgemässen Polyesterpolyole sind  
30 speziell geeignet für die Verwendung als Komponente oder als Bestandteil einer Komponente in zweikomponentigen Polyurethanbeschichtungen und Polyurethanklebstoffen. Sol-che Zweikomponentensysteme mit z.B. Hexamethylendiisocya-nat(HDI)-Cyclotrimerisat als Härter eignen sich sehr gut  
35 als lichtechte Beschichtungen.

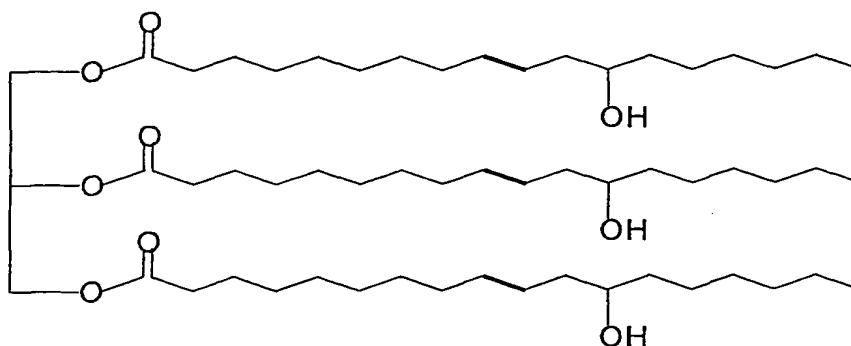
Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind denn auch Zweikomponenten-Polyurethanbe-

schichtung oder Zweikomponenten-Polyurethanklebstoffe,  
die dadurch gekennzeichnet sind, dass die Härterkomponente ein erfindungsgemässes Polyesterpolyol enthält oder daraus besteht und dass die Härterkomponente einen Härter  
5 auf Isocyanatbasis enthält oder daraus besteht, für  
lichtechte Beschichtungen vorzugsweise Hexamethylendiisocyanat (HDI)-Cyclotrimerisat.

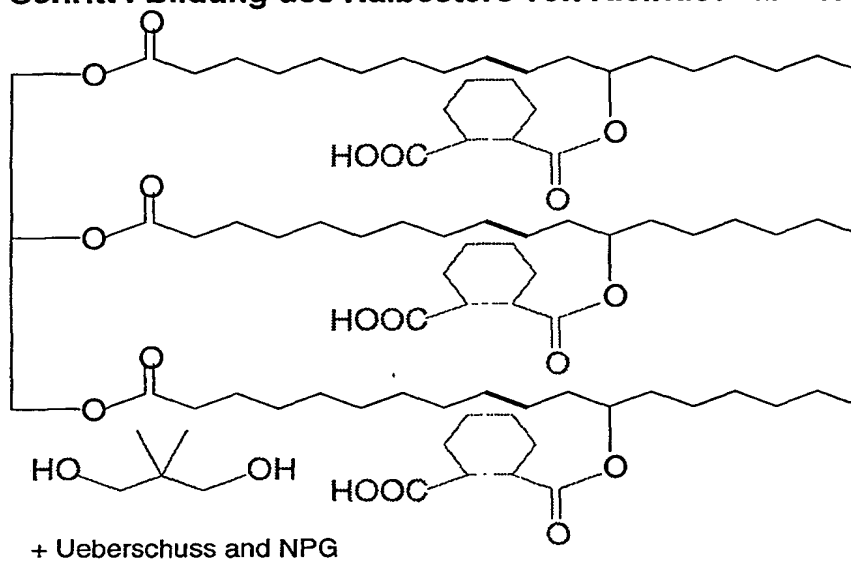
Die Reaktion ausgehend von Ricinusöl, Hexahydrophthalsäureanhydrid (HHPS) und Neopentylglykol (NPG)  
10 ist im folgenden Schema dargestellt, wobei im Endprodukt  
neben den unter der 2. Stufe dargestellten Vollveresterungsprodukten auch noch vollveresterte Diglyceride und Triglyceride vorhanden sein können.

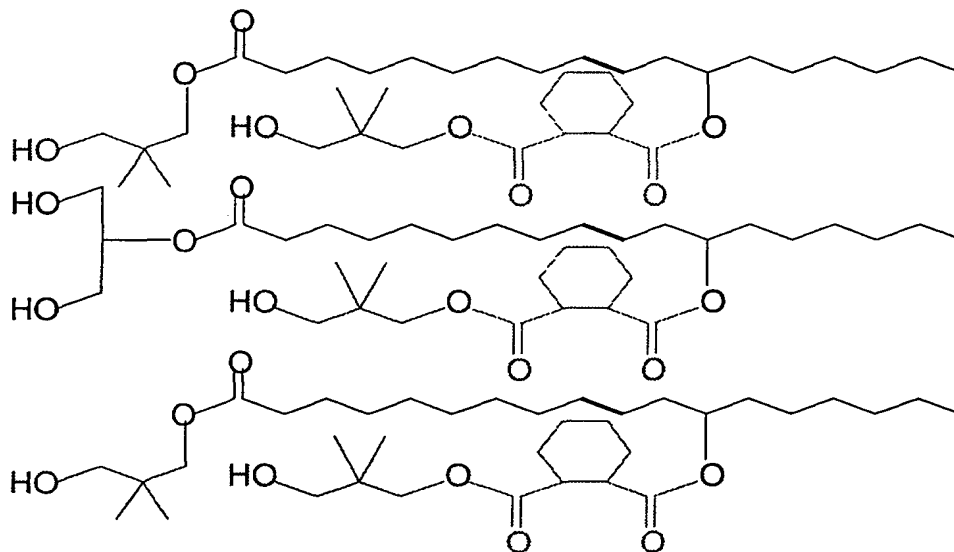
Im Schema ist die Doppelbindung innerhalb des  
15 Fettsäurerestes lediglich als Fettdruck markiert.

**Ricinusöl**



**1. Schritt : Bildung des Halbesters von Ricinusöl und HHPS**



**2. Stufe: Vollveresterung des Halbesters mit NPG**

## Beispiele

### 1. Beispiel:

5            940 g Ricinusöl der Qualität „erste Pres-  
sung“, Wassergehalt von max. 0,25%, werden in einen La-  
borreaktor mit Rührer und Destillatauslauf vorgelegt. Da-  
zu werden unter Rühren 420g Hexahydrophthalsäureanhydrid  
10 zugegeben, das zuvor im Wärmeschrank bei 40°C - 60°C ver-  
flüssigt wurde. Danach werden 4 g Zinkacetat als Vereste-  
rungskatalysator zugegeben und die Mischung innerhalb von  
20 Minuten unter weiterem Rühren auf 180°C gebracht. Die  
Halbesterbildung zwischen Ricinusöl und Hexahydrophthal-  
säureanhydrid wird anschliessend bei 180°C über die Vis-  
15 kositätszunahme kontrolliert (Messungen mit Kegel-Platte  
Viskosimeter bei 23°C). Nach ca. 40 Minuten Reaktionszeit  
erreicht die Mischung eine Viskosität von 22'400 mPas.

Zu diesem Ansatz werden nun 320 g Neopentyl-  
glykol und 320 g Trimethylolpropan zugegeben und während  
20 ca. 1 1/2h bei 245°C bis 250°C nachverestert. Während der  
Reaktion werden ca. 70 ml Kondensat destillativ entfernt.  
Nach dem Abkühlen und Abfüllen des Ansatzes wird ein Po-  
lyesterpolyol mit den folgenden Spezifikationen erhalten:

25	Aspekt:	Gelblich klare, viskose Flüssigkeit
	KOH-Wert:	295
	Hydroxylequivalent:	190 g/aeq.
	Wassergehalt:	0,1 %
	Viskosität (23°C):	10'600 mPas

30

### Beispiel 2:

920 g Ricinusöl der Qualität „erste Pressung“  
und mit einem Wassergehalt von max. 0,25%, werden in ei-  
35 nen Laborreaktor mit Rührer und Destillatauslauf vorge-  
legt. Dazu werden unter Rühren 320 g Bernsteinsäureäure-  
anhydrid (BSA) Pulver zugegeben. Danach werden 4 g Vere-



sterungskatalysator (Antimontrioxyd) zugegeben und die Mischung zur Halbestersynthese langsam (zur Vermeidung starker Sublimation von BSA im Reaktor) unter weiterem Rühren auf 170°C gebracht. Zum obigen Ansatz werden 720 g  
5 Neopentylglykol (NPG) zugegeben und während Ca. 2h bei 240°C nachverestert. Während der Nachveresterung werden ca. 80 ml Destillat mit einem hohen Anteil an Neopentylglykol aufgefangen. Nach dem Abkühlen und Abfüllen des Ansatzes wird ein Polyesterpolyol mit den folgenden Spezifikationen erhalten:  
10

Aspekt:	Gelblich klare viskose Flüssigkeit
KOH-Wert:	261
Hydroxylequivalent:	215 g/aeq.
15 Wassergehalt:	<0,1 %
Viskosität 23°C:	1'500 mPas

### Beispiel 3:

20 Mit 960 g Ricinusöl, 440 g verflüssigtem Hexahydrophthalsäureanhydrid und 4 g Veresterungskatalysator wird wie in Beispiel 1 zunächst die Halbestersynthese durchgeführt. Anschliessend werden 480 g Neopentylglykol (NPG) und 120 g grobkörniges Pentaerythrit zugege-  
25 ben und während ca. 1 1/2h bei 245°C bis 250°C nachverestert. Während NPG sofort in Lösung ging, bleibt Pentaerythrit bis ca. 220°C ungelöst. Zum Schluss wird im Ansatz keine Blasenbildung durch Kondensatabspaltung (Wasser) mehr erkennbar. Beim Abkühlen wird bei 210°C zur  
30 Trocknungsverbesserung, mittels Vakuum nochmals ca. 5 ml Destillat abgezogen, so dass insgesamt 76 ml Destillat aufgefangen werden. Nach dem Abkühlen und Abfüllen des Ansatzes wird ein Polyesterpolyol mit den folgenden Spezifikationen erhalten:

35

Aspekt: Gelblich viskose Flüssigkeit mit schwacher Trübung

KOH-Wert: 261

5 Hydroxylequivalent: 215 g/aeq.

Wassergehalt: <0,1 %

Viskosität 23°C: 10'000 mPas

10

Beispiel 4:

Mit 1000 g Ricinusöl, 440 g verflüssigtem Hexahydrophthalsäureanhydrid und 4 g Veresterungskatalysator wird wie in den Beispielen 1 und 3 zunächst die Halbestersynthese durchgeführt. Anschliessend werden 280 g Neopentylglykol (NPG) und 280 g grobkörniges Pentaerythrit zugegeben und während ca. 1 1/2h bei 245°C bis 250°C nachverestert. Während NPG sofort in Lösung geht, bleibt Pentaerythrit bis ca. 220°C ungelöst. Zum Schluss ist im Ansatz keine Blasenbildung durch Kondensatabspaltung (Wasser) mehr erkennbar. Beim Abkühlen wird bei 210°C zur Trocknungsverbesserung, mittels Vakuum nochmals ca. 7 ml Destillat abgezogen, so dass insgesamt 70 ml Destillat aufgefangen werden. Nach dem Abkühlen und Abfüllen des Ansatzes wurde ein Polyesterpolyol mit den folgenden Spezifikationen erhalten:

Aspekt: Gelblich viskose Flüssigkeit mit mittlerer Trübung

30 KOH -Wert: 280

Hydroxylequivalent: 200 g/aeq

Wassergehalt: <0,1 %

Viskosität 23°C: 34'000 mPas

35

Beispiel 5:

840 g Ricinolsäure der Qualität Edenor RI 90 von Henkel (Hydroxylzahl 159, Säurezahl 180) werden im Reaktor vorgelegt. Dazu werden unter Rühren 440 g Hexahydrophthalsäureanhydrid zugegeben, das zuvor im Wärmeschränk bei 40°C - 60°C verflüssigt wurde. Danach werden 4 g Veresterungskatalysator (Zinkoxyd) zugegeben und die Mischung innerhalb von 20 Minuten unter weiterem Rühren auf 180°C gebracht. Zum obigen Ansatz werden 340 g Neopentylglykol (NPG) und 400 g Trimethylolpropan zugegeben und während ca. 1 1/2h bei 245°C bis 250°C nachverestert. Zum Schluss ist im Ansatz keine Blasenbildung durch Kondensatabspaltung (Wasser) mehr erkennbar. Insgesamt werden während der Nachveresterung ca. 120 ml Kondensat erhalten.

Nach dem Abkühlen und Abfüllen des Ansatzes wird ein Polyesterpolyol mit den folgenden Spezifikationen erhalten:

20	Aspekt:	Gelblich klare viskose Flüssigkeit
	KOH-Wert:	274
	Hydroxylequivalent:	205 g/aeq.
	Wassergehalt:	0,1 %
	Viskosität 23°C:	12'000 mPas

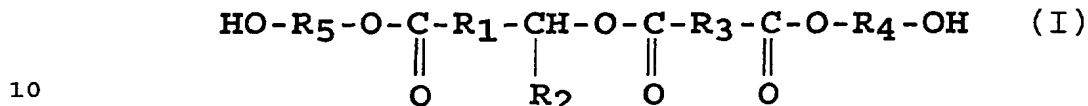
25

***This Page Blank (uspto)***

## Patentansprüche

1. Polyesterpolyole, dadurch gekennzeichnet,  
dass sie Verbindungen der Formel (I)

5



10

in der

$\text{R}_1$  für einen Alkylen- oder Alkenylenrest  
steht, insbesondere einen Rest mit 5 bis 20 C-Atomen,  
speziell bevorzugt den Rest  $-(\text{CH}_2)_7-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}_2-$ ,

$\text{R}_2$  Wasserstoff oder insbesondere einen Alkyl-  
oder Alkenylrest mit vorzugsweise 2 bis 20 C-Atomen be-  
deutet, speziell bevorzugt den Rest  $-(\text{CH}_2)_5-\text{CH}_3$ ,

$\text{R}_3$  einen aliphatischen, insbesondere einen  
cyclischen aliphatischen, oder aromatischen Rest bedeu-  
tet,

$\text{R}_4$  einen geradkettigen oder verzweigt-kettigen  
Alkylenrest bedeutet, insbesondere Neopentyl-, und

$\text{R}_5 = \text{R}_4$  ist oder einen gegebenenfalls mit Hy-  
droxylgruppen substituierten sich von  $\text{R}_4$  unterscheiden-  
den, geradkettigen oder verzweigt-kettigen Alkylenrest,  
bedeutet, insbesondere einen Neopentylrest oder einen  
Hydroxymethyl substituierten Ethylenrest,

oder Mischungen von Verbindungen der Formel  
(I) enthalten oder daraus bestehen.

2. Polyesterpolyole gemäss Anspruch 1, da-  
durch gekennzeichnet, dass sie herstellbar sind durch  
Halbesterbildung zwischen mindestens einem Dicarbonsäure-  
anhydrid, insbesondere einem cyclischen Dicarbonsäurean-  
hydrid, und einer mindestens eine sekundäre Hydroxylgrup-  
pe tragenden, gesättigten oder ungesättigten Fettsäure  
oder einem entsprechenden Fettsäureester oder einer Mi-

schung derselben und Nachveresterung durch mindestens ein Polyol.

3. Polyesterpolyole gemäss Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Fettsäureester Ricinusöl  
5 ist und die Fettsäure Ricinolsäure.

4. Polyesterpolyole gemäss Anspruch 2 oder 3, dadurch gekennzeichnet, dass das Mischungsverhältnis zwischen Anhydrid und Ricinusöl-Hydroxylequivalent 0,5 : 1 bis 2 : 1 beträgt.

10 5. Polyesterpolyole gemäss einem der Ansprüche 2 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Dicarbonsäureanhydrid ein cyclischer 1,2-Dicarbonsäureanhydrid ist, insbesondere Hexahydrophthalsäureanhydrid pur oder in Abmischungen mit Tetrahydrophthalsäure-  
15 anhydrid.

6. Polyesterpolyole gemäss einem der Ansprüche 2 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyol für die Nachveresterung ein Polyol mit ausschliesslich primären Hydroxylgruppen ist, insbesondere Neopentylglycol.

20 7. Polyesterpolyole gemäss einem der Ansprüche 2 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass sie ein Hydroxylequivalent von 150 - 250 haben.

8. Polyesterpolyole gemäss einem der Ansprüche 2 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass sie durch Umsetzung der mindestens einen Fettsäure oder des mindestens einen Fettsäureesters mit dem mindestens einem Anhydrid einer Dicarbonsäure bei 150°C bis 200°C in Gegenwart eines Veresterungskatalysators und Nachveresterung mit der mindestens einen Polyhydroxylverbindung bei 230°C  
25 bis 250°C erhältlich sind.

9. Verwendung der Polyesterpolyole gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8 als Komponente oder Bestandteil einer Komponente in zweikomponentigen Polyurethanbeschichtungen und Polyurethanklebstoffen.

35 10. Verwendung der Polyesterpolyole gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8 in lichtechten, zweikomponenten-

tigen Polyurethan-Beschichtungen mit Hexamethylen-diisocyanat (HDI)-Cyclotrimerisat als Härter.

11. Zweikomponentige Polyurethanbeschichtung oder zweikomponentiger Polyurethanklebstoff, dadurch gekennzeichnet, dass die Härterkomponente Polyesterpolyole  
5 gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8 enthält oder daraus besteht und dass die Härterkomponente einen Härter auf Isocyanatbasis, insbesondere Hexamethylen-diisocyanat (HDI)-Cyclotrimerisat enthält oder daraus besteht.

12. Verfahren zur Herstellung von Polyesterpolyolen gemäss einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine gesättigte oder ungesättigte Fettsäure und/oder mindestens ein Ester einer gesättigten oder ungesättigten Fettsäure, wobei die Fettsäure  
15 mindestens eine, insbesondere eine sterisch gehinderte, sekundäre Hydroxylgruppe enthält, mit mindestens einem Anhydrid einer cyclischen Dicarbonsäure, insbesondere einer Dicarbonsäure, unter Bildung eines Halbesters umgesetzt und der gebildete Halbester mit Polyhydroxylverbindungen, insbesondere Glycolen, nachverestert wird.  
20

13. Verfahren gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass die Fettsäure Ricinolsäure und der Fettsäureester Ricinusöl sind.

14. Verfahren gemäss Anspruch 12 oder 13, dadurch gekennzeichnet, dass der Anhydrid einer Dicarbonsäure der Anhydrid einer 1,2-Dicarbonsäure, insbesondere Hexahydrophthalsäureanhydrid pur oder in Abmischungen mit Tetrahydrophthalsäureanhydrid ist.  
25

15. Verfahren gemäss einem der Ansprüche 12 bis 14, dadurch gekennzeichnet, dass während der Nachveresterung gebildetes Kondensatwasser durch ein Schleppmittel, insbesondere Neopentylglykol (NPG) entfernt wird.  
30

*This Page Blank (uspto)*



**Zusammenfassung****EPO-Munich**  
20**01. Aug. 2000**

Es wird ein reaktives Polyesterpolyol be-  
5 schrieben, das durch Halbesterbildung ausgehend von min-  
destens einem Dicarbonsäureanhydrid und einer mindestens  
eine Hydroxylgruppe tragenden, gesättigten oder ungesät-  
tigten Fettsäure und/oder einem entsprechenden Fettsäu-  
reester, insbesondere Ricinusöl und/oder Ricinolsäure,  
10 sowie Nachveresterung durch mindestens ein Polyol erhält-  
lich ist.

**Inis Fuge Blank (uspio)**